

Antistatic, mouldable polyolefin compns contng fatty acid - glycerides and glycerine

Patent Number : BE-762713

International patents classification : C08F-000/00

• **Abstract :**

BE-762713 A The compns. contain a mixture of (a) 60-90 wt.% of a monoglyceride of a 12-26C fatty acid, in which the diglyceride and triglyceride content reaches a max. of 25 wt.% of the glycerine/glycerides mixture and (b) 40-4 wt.% of glycerine. Pref. the mixture of (a) and (b) is replaced, per 0.05-0.8% of its wt., by (c) an oxyalkylated amine of formula: $R-(OCH_2-CHOH-CH_2)_zN(R_1)R_2$ (where R is alkyl or alkenyl of 6-26C, R₁ and R₂ are radicals of formula $(C_xH_{2x}O)_nH$, where x is 2 or 3 and n 1-7, (R₂ can also be H), and z is 0 or 1).

• **Publication data :**

Patent Family : BE-762713 A 0 DW1971-34 *
DE2005854 A 0 DW1971-35

FR2078048 A 0 DW1972-05

JP72018212 B 0 DW1972-22

DE2005854 B 0 DW1973-16

GB1331343 A 0 DW1973-39

Priority n° : 1970DE-2005854 19700210

Covered countries : 5

Publications count : 6

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (CHEM) CHEM WERKE HUELS AG

• **Accession codes :**

Accession N° : 1971-55568S [34]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A04-G01B A08-S04
E10-E04 E10-G02

Derwent Classes : A17 A69 E16 E17

• **Update codes :**

Basic update code : 1971-34

Equiv. update code : 1971-35; 1972-05;
1972-22; 1973-16; 1973-39

(19)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11)

N° de publication :

2.078.048

(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

(21)

N° d'enregistrement national

71.03358

(A utiliser pour les paiements d'annuités
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'IN.P.I.)

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 2 février 1971, à 11 h.
Date de la décision de délivrance..... 11 octobre 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 44 du 5-11-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. C 09 k 3/00//C 08 f 29/00, 45/00, 47/00.

(71) Déposant : Société dite : CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, résidant
en République Fédérale d'Allemagne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : H. Gouvernal, Conseil en brevets d'invention, 18, rue Marbeuf, Paris (8).

(54) Masses de moulage et pièces moulées thermoplastiques antistatiques.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 10 février 1970, n. P 20 05 854.2 au nom de la demanderesse.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

La présente invention est relative à des masses de moulage et à des pièces moulées antistatiques formées de polyoléfinés qui contiennent des glycérides d'acide gras et du glycérol.

5 Il est connu d'incorporer à des matières thermoplastiques comme le polyéthylène des polyalcools ou encore des glycérides d'acide gras, en même temps que 3 à 20 % en poids d'un adsorbant sous forme de pigment ou de charge (brevet américain N° 2 758 984). Il est connu aussi par la DAS N° 1 271 391 de
10 mélanger des polyoléfinés à des monoglycérides et diglycérides contenant moins de 1,5 % de glycérol afin d'éviter la formation d'un voile dans les feuilles. Enfin, il est connu aussi d'utiliser pour le traitement antistatique de polyoléfinés des dialcanolamines contenant un radical alcoyle gras, aussi bien séparément
15 (brevet américain N° 2 992 199) qu'en association avec d'autres composés doués d'activité antistatique (DAS 1 230 210 et 1 234 020).

L'introduction de polyalcools comme le glycérol ne donne pas du tout satisfaction en ce qui concerne l'effet antistatique comme on le démontrera plus loin. Par contre, les esters de
20 glycérol ont un comportement très variable.

Dans le DOS N° 1 927 677, on trouve que les monoglycérides d'acides gras saturés en C_{12} à C_{18} peuvent servir d'antistatiques mais que leur action n'est pas remarquablement bonne. Pour obtenir des monoglycérides particulièrement efficaces, le
25 DOS cité propose d'utiliser des acides gras en C_6 à C_{10} et démontre que les produits de ce genre doivent contenir le moins possible de glycérol comme impureté. Pour cette raison, on indique aussi un procédé de préparation de monoglycérides purs à 100 %.

30 Les alcanolamines à radical alcoyle gras restent pratiquement sans aucune action aux concentrations inférieures à 0,2 % en poids. On peut tout au plus observer une légère activité dans le cas du polyméthylène de haute pression. Par contre aux fortes doses, à savoir $\gg 1$ %, elles forment des revêtements collants
35 et gras sur la surface des pièces moulées. Ainsi, l'association d'autres composés doués d'activité antistatique est véritablement une nécessité dans le cas de ces substances.

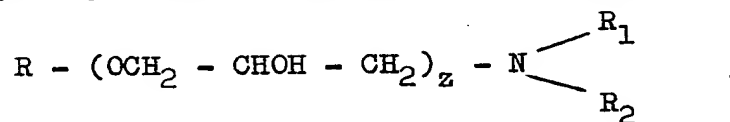
Pour différentes raisons, il est nécessaire de rendre utilisables précisément les produits bruts contenant dans certains cas beaucoup de glycérol et formés par la réaction entre le glycérol, d'une part, et des acides gras à longue chaîne ou leurs triglycérides naturels, d'autre part, bien que l'état de la technique donne lieu à un préjugé contre l'utilisation de mélanges riches en glycérol et contre l'utilisation de glycérides d'acides gras à longue chaîne.

De façon surprenante, on résout ce problème, selon l'invention, en appliquant un mélange qui comprend :

- a) de 60 à 96 % en poids d'un monoester de glycérol dérivé d'un acide gras comportant de 12 à 26 atomes de carbone, et dont la teneur en diester et triester représente au maximum 25 % du poids du mélange de glycérol et d'ester de glycérol.
- b) de 40 à 4 % en poids de glycérol.

Selon un mode d'exécution particulier de l'invention, 0,05 % à 0,8 % en poids du mélange formé de (a) et (b) peuvent être remplacés par :

c) une amine hydroxy-alcoylée répondant à la formule :



dans laquelle R est un radical alcoyle ou alcényle comportant de 6 à 26 atomes de carbone, R_1 et R_2 représentent le reste $(C_xH_{2x}O)_nH$ dans lequel $x = 2$ ou 3 et $n = 1$ à 7 , R_2 pouvant être aussi un atome d'hydrogène, et $z = 0$ ou 1 .

Par application des mélanges, il faut entendre d'une part, leur application sur la surface des pièces moulées (par exemple par immersion ou pulvérisation des mélanges, dissous si on le désire dans de l'eau ou des solvants organiques), d'autre part, l'incorporation des mélanges comprenant (a) et (b) et éventuellement (c) à raison de 0,2 à 2,8 % du poids des masses de moulage.

Des polyoléfines appropriées pouvant être rendues antistatiques par les additifs sont, par exemple, des produits de polymérisation à haute-pression et à basse-pression de l'éthylène, du propylène, du butène-(1), du pentène-(1), etc...,

en particulier tous les types de polyéthylène présentant des viscosités réduites d'environ 0,4 à 4,0 qui correspondent à des poids moléculaires d'environ 20.000 à 200.000, les polypropylènes présentant des viscosités réduites d'environ 1,5 à 7,0 qui correspondent à des poids moléculaires moyens d'environ 150.000 à 700.000 et les polybutènes-(1) présentant des viscosités réduites d'environ 1,0 à 6,0 qui correspondent à des poids moléculaires moyens d'environ 500.000 à 3.000.000, que l'on prépare selon des procédés connus (voir R. Vierweg et A. Müller, "Kunststoffe-Handbuch", volume IV, Karl-Hanser-Verlag, Munich, 1966), ainsi que tous copolymères et mélanges de polymères correspondants.

La teneur totale en mélange antistatique est de 0,2 à 2,8 % et, de préférence, de 0,4 à 2,0 % en poids.

Comme constituant (a) du mélange de (a) et (b), que l'on introduit isolément ou encore en mélange avec le constituant (c), on utilise les mono-esters de glycérol et d'acides gras comportant de 12 à 26 et, en particulier de 12 à 18 atomes de carbone, en particulier 14 atomes de carbone. Ces mono-esters peuvent contenir encore des proportions moindres de diesters et/ou de triesters provenant par exemple de leur préparation. Ceux-ci ne doivent pas dépasser 25 % du poids du mélange de (a) et (b). On introduit le constituant (a) à raison de 60 à 96 % et, de préférence de 70 à 90 % du poids total de la substance à activité antistatique qui représente 0,2 à 2,8 % en poids [dont 0,05 à 0,8 % en poids peuvent être formés du constituant (c)].

Le glycérol [constituant (b)] est ajouté à raison de 40 à 4,0 % et, de préférence de 30 à 10,0 % du poids total de la substance à activité antistatique qui représente 0,2 à 2,8 % en poids [dont 0,05 à 0,8 % en poids peuvent être formés du constituant (c)].

Comme constituant (c), on utilise une ou plusieurs amines hydroxy-alcoylées répondant à la formule donnée plus haut dans laquelle R est un radical alcoyle ou alcényle comportant de 6 à 26 atomes de carbone, de préférence de 10 à 18 et, en particulier, de 10 à 14, R_1 et R_2 représentent un groupement $(C_xH_{2x}O)_nH$ dans lequel $x = 2$ ou 3 , de préférence 2 , $n = 1$ à 7 , de préférence 1 à 2 , R_2 pouvant être aussi un atome d'hydrogène, et $z = 0$ ou 1 .

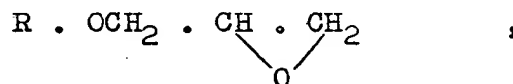
On introduit le constituant (c), dans le cadre de la quantité totale d'additif antistatique (0,2 à 2,8 % en poids)

à raison de 0,05 à 0,8 % et, de préférence, de 0,1 à 0,5 % en poids.

On obtient l'association de glycérol et d'ester de glycérol douée d'activité antistatique par glycérolyse de graisses et d'huiles ou bien on peut partir des réactifs, glycérol et acide gras, sous forme anhydre. Par exemple, on les chauffe entre 200 et 220°C environ avec un excès molaire de glycérol d'environ 7 à 8 fois (Hundeshagen, "J. pr."(2) 28, 225) ou bien on fait réagir les sels de sodium ou de potassium de ces acides gras sur un propylène-glycol halogéné en α ou β (voir par exemple Guthe, Z.B. 44, 83) et finalement on ajoute la quantité nécessaire de glycérol. Comme constituants acides gras utilisables, on citera les acides arachidique, éicosane-carboxylique, béhénique, lignocérique et, en particulier, les acides laurique, myristique, palmitique, oléique et stéarique et comme glycérides contenant des quantités appropriées de glycérol, on citera les α -glycérides, β -glycérides et $(\alpha + \beta)$ -glycérides suivants : β -mono-arachine, β -monobéhénate, α -lignocérine, en particulier α -monostéarine, β -monostéarine, $(\alpha + \beta)$ -monostéarine, α -monopalmitine, $(\alpha + \beta)$ -monopalmitine, α -monomyristine, α -mono-oléine, $(\alpha + \beta)$ -mono-oléine, ainsi que les mélanges de ces corps, par exemple $(\alpha$ ou β ou $\alpha + \beta)$ -monostéarine/monopalmitine ou $(\alpha$ ou β ou $\alpha + \beta)$ -monostéarine/mono-oléine ou $(\alpha$ ou β ou $\alpha + \beta)$ -monolaurine/monomyristine.

Dans le cas où $z = 0$, on obtient des amines appropriées [Constituant (c)] en hydroxy-alcoylant des amines correspondantes que l'on obtient, par exemple, à partir d'un alcool en passant par l'halogéno-alcane ou halogéno-alcène ou encore, que l'on a préparées synthétiquement par dégradation de Hofmann appliquée à des amides ; dans le cas où $z = 1$, on obtient ces amines par addition entre des amines primaires ou secondaires hydroxy-alcoylées et des éthers de glycidyle répondant à la formule générale

35



dans laquelle le reste alcoyle R répond à la définition donnée plus haut.

Il n'est pas nécessaire de souligner spécialement qu'en principe on peut aussi utiliser simultanément plusieurs représentants de cette classe de corps. Des amines appropriées sont, par exemple, l'hexacosylamino-mono-éthylène-glycol, le nonadécyl-
5 N-(β -hydroxy-éthyl)-amino-diéthylène-glycol, l'hexadécylamino-tétra-éthylène-glycol, le décylamino-hepta-éthylène-glycol, l'undécényl-(10)-amino-pentapropylène-glycol, la N-(3-décyloxy-2-hydroxy-propyl)-N-éthanolamine, la N-(3-nonadécyloxy-2-hydroxypropyl)-N-diéthanolamine et, en particulier, la dodécyl-
10 diéthanolamine, la tridécyl-diéthanolamine, la pentadécyl-mono-éthanolamine, la pentadécyl-diéthanolamine, l'heptadécyl-mono-éthanolamine, l'heptadécyl-diéthanolamine, l'octadécyl-diéthanolamine, la N-(3-dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-mono-éthanolamine, la N-(3-dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-diéthanolamine, le N-hexylamino-
15 tétradécyl-éthylène-glycol.

On incorpore de préférence les substances douées d'activité antistatique à la polyoléfine se présentant sous forme pulvérulente, par exemple à l'aide d'un simple malaxeur. Ensuite, soit directement soit après compression en un granulé, on introduit le
20 mélange obtenu dans les machines de transformation où on le moule dans l'intervalle de température de 120 à 300°C qui est applicable aux polyoléfines. Pour obtenir une distribution satisfaisante et rapide, il est souvent avantageux d'introduire les composés doués d'activité antistatique sous forme dissoute. On peut aussi effectuer
25 l'incorporation de l'agent antistatique à la polyoléfine directement sur le laminoir, ou encore par exemple dans une extrudeuse dans le cas du moulage par injection.

Un autre procédé qui a donné satisfaction consiste à fabriquer tout d'abord un granulé à forte concentration d'antistatique et à porter celui-ci à la teneur désirée en antistatique
30 lors de la transformation en y incorporant du granulé exempt d'additif.

On peut ajouter d'autres additifs usuels par ailleurs dans la transformation des matières synthétiques, par exemple des colorants, stabilisants, plastifiants, diluants et charges,
35 ainsi que des lubrifiants.

Comme stabilisants usuels, on peut citer les antioxydants phénoliques, tels que le 2,2'-thio-bis-(4-méthyl-6-tertio-butyl-5-octylphénol) par exemple (0,1 à 0,2 % en poids), éventuellement joint à des composés soufrés comme le thiodipropionate
40 de dilauryle.

Il peut aussi être avantageux d'ajouter à la polyoléfine des substances supplémentaires qui empêchent le léger jaunissement que subit le constituant aminé sous l'action prolongée de hautes températures.

- 5 Des stabilisants de ce genre qui conviennent sont, par exemple, des esters d'acide phosphoreux, en particulier le phosphite de didécylphényle, le phosphite de décyldiphényle, le phosphite de triphényle, le phosphite de tris-(nonylphényle), le phosphite de tris-(nonylphénol + 9 moles d'oxyde d'éthylène)
- 10 que l'on ajoute à raison de 0,01 à 0,4 % du poids de la polyoléfine. Une addition d'alcane-sulfonates, par exemple de penta-décane-sulfonate de sodium, est également avantageuse. Il en faut environ 0,01 à 0,4 % du poids de la polyoléfine.

- 15 Ces additifs n'influencent généralement pas l'effet antistatique. Si cela se produit tout de même par suite d'une très forte proportion de charge telle que la craie, les fibres de verre, l'amiante, etc..., on y remédie facilement et rapidement en augmentant un peu la dose des additifs doués d'activité antistatique.

- 20 On détermine notamment le comportement antistatique des pièces moulées par un simple essai à la main qui peut servir tout à fait généralement à juger le comportement antistatique de produits traités et que l'on appelle brièvement test de la cendre. Le résultat de ce test de la cendre est considéré comme
- 25 positif (signe "+", se référant donc à l'action de la substance incorporée) lorsque, à 50 % d'humidité relative et 23°C, l'objet frotté vigoureusement et placé à 1 cm de la base, sur laquelle repose la cendre, n'attire plus de particules de cendre. En outre, le signe "-" indique qu'il se produit une forte attraction de
- 30 cendre et le signe "(-)" qu'il se produit encore une attraction de cendre.

Pour un jugement correct, il est important de tenir compte de l'humidité de l'air, car celle-ci influence de façon particulièrement prononcée le comportement de charge.

- 35 Il est surprenant que des mélanges de (a) et (b) dans la gamme de proportions prévue par l'invention donnent une action antistatique excellente et reproductible. Mais il est surprenant surtout que le glycérol, qui est complètement inactif quand on

l'introduit seul, constitue dans ce synergisme le facteur décisif d'influence. Un autre point important est, que par suite d'un effet synergique supplémentaire, les amines [constituant (c)] permettent des diminutions de concentration relativement au mélange de glycérol et d'ester de glycérol sans amine.

Les tableaux suivants illustrent ce qu'on a dit sur le synergisme ; tout d'abord, au Tableau I, on compare des pièces moulées par injection en coquille rectangulaire formées de produit d'homopolymérisation et de copolymérisation partiellement cristallin préparé différemment (exemples 2 à 20), aussi bien entre elles qu'à la matière de base non traitée (éprouvettes 0 dans l'exemple 1). On procède de façon analogue au tableau II [polybutène-(1)] et au tableau III (polyéthylène). Au début figurent chaque fois les éprouvettes 0 avec indication de la densité et de la viscosité réduite du polymère utilisé, la viscosité réduite étant calculée à 0,1 % et à 110°C dans le p-xylène.

Outre le test de la cendre, les critères les plus importants sont la résistance superficielle (mesurée selon DIN 5343) et la dégradation de la charge engendrée par frottement énergique avec un chiffon de coton sur les éprouvettes suspendues dans un dispositif de serrage, dégradation que l'on suit à l'aide d'une tête de mesure selon Schweikhagen [voir "Textilpraxis" 12/11, page 1147 (1957)].

Tout d'abord, le tableau I montre que la grande résistance superficielle et donc le comportement de charge de la matière première (exemple 1) ne peut pas être influencé positivement par l'addition de glycérol (exemple 2). Il est vrai que l'utilisation de mono-esters de glycérol peut diminuer la résistance superficielle, mais seulement dans une mesure très peu satisfaisante (exemples 3, 4 et 6). On obtient également des résultats non satisfaisants lorsqu'on introduit de la lauryl-diéthanolamine ou de la N-(3-dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-éthanolamine à la concentration indiquée par l'exemple 13, isolément ou encore en même temps que du glycérol ou des mono-esters de glycérol (exemples 14 et 15); toutefois, le comportement un peu plus avantageux de l'association avec des mono-esters (exemple 15) relativement à l'association avec le glycérol (exemple 14) apparaît ici encore clairement, de façon analogue aux exemples 2 et 4.

Les observations des exemples 16 à 18 sont sans aucun doute particulièrement surprenantes. Il s'agit très nettement d'effets synergiques qui, comme le montre l'exemple 18, ne sont pas influencés négativement, même par la présence de quantités de diesters et de triesters qui doivent être considérés comme des impuretés provenant de la préparation, du moment que leur proportion ne dépasse pas 25 % et, de préférence, ne dépasse pas 20 % du poids du mélange de glycérol et d'ester de glycérol (exemple comparatif 20). Si la teneur en glycérol dépasse 30 à 40 % du poids du mélange de glycérol et d'ester de glycérol (exemples 7 et 19), l'action globale de l'association est détruite. Pour des mélanges optimaux, la teneur en glycérol ne doit pas être supérieure à 25 % ni inférieure à 10 % du poids du mélange de glycérol et d'ester de glycérol.

En particulier, si elle est inférieure à 4,0 % en poids, on ne peut plus observer d'activité accrue relativement aux exemples 3, 4 et 6.

On peut voir encore par le tableau I qu'à la comparaison des radicaux acyle contenus dans les monoglycérides, ceux qui contiennent 12 et, en particulier, 14 atomes de carbone sont les meilleurs (exemples 8 et 11). Des radicaux d'acide gras encore supérieurs sont utilisables aussi (exemples 9 et 10). Les composés contenant des radicaux d'acide gras trop courts sont peu utilisables lorsqu'on utilise en même temps du glycérol (exemple 12).

Le tableau II récapitule les résultats obtenus avec des pièces de polybutène-(1) moulées par injection. Il est frappant que relativement au polypropylène, les doses nécessaires sont ici un peu supérieures si l'on veut obtenir des résultats concordant à peu près avec le tableau I. A nouveau, l'exemple 4 et, de façon concordante, les exemples 7 et 8, montrent un net synergisme qui est véritablement surprenant, étant données les observations des exemples 2 et 3 des exemples 5 et 6. L'exemple comparatif 9 montre que la présence de grandes quantités de glycérol a un effet négatif, de façon analogue aux exemples 7 et 19 du tableau I.

Le tableau III caractérise le comportement de corps creux et films soufflés préparés différemment à partir d'un polyéthylène "basse-pression" du genre indiqué à l'exemple 1. On

voit qu'un mélange de glycérol et d'ester de glycérol comprenant 85 % de monolaurate de glycérol et 15 % de glycérol, selon l'exemple 4, donne une action nettement supérieure à celle des constituants individuels (comparer aux exemples 2 et 3) et que des associations comprenant des amines du genre indiqué (exemples 5 et 6) permettent encore une diminution supplémentaire de la concentration ou des additifs. Dans le cas de la fabrication de feuilles planes (exemple 7), une concentration de 0,7 partie par 100 parties du polymère suffit déjà à abaisser la résistance superficielle à $10^9 \Omega$ et à donner ainsi un comportement antistatique satisfaisant.

Les signes et concepts indiqués par ces tableaux ont la signification suivante :

15	x)	très lente :	période	> 120 s
		lente :	période	> 60 s, < 120 s
		rapide :	période	> 10 s, < 60 s
		très rapide :	période	< 10 s,
20	xx)	-	=	il se produit une forte attraction de cendre
		(-)	=	il se produit encore une attraction de cendre
		+	=	il ne se produit aucune attraction de cendre

25

Tableau I - Pièces de polypropylène moulées par injection

Exem- ple n°	Parties sur 100 parties de polymère	RECETTE	Résistance su- perficielle, Ω à 50 % d'humidi- té relative et 23°C et 1 jour après la fabri- cation	Dégra- dation de la charge x)	Test de la cendre (xx) à 50 % d'humidité relative et 23°C	Remarques
1	0	Polypropylène : (types moulés par injection) a) produit d'homopolymérisa- tion de propylène ($D = 0,906$, $\eta_{\text{red.}} = 4$) b) produit de copolymérisa- tion de propylène et de 5 % en poids d'éthylène ($D = 0,903$, $\eta_{\text{red.}} = 4$)	$> 10^{13}$	très lente	-	éprouvette 0
2	1,0	Glycérol	$> 10^{13}$	très lente	-	exemple comparatif
3	1,0	α -monomyristate de glycérol	$4 \cdot 10^{11}$	lente	(-)	exemple comparatif
4	1,0	α -monostéarate de glycérol	$3 \cdot 10^{12}$	lente	(-)	exemple comparatif
5	1,0	α -monocaprylate de glycérol	$3 \cdot 10^{11}$	lente	(-)	exemple comparatif
6	1,0	α -monolaurate de glycérol	$6 \cdot 10^{11}$	lente	(-)	exemple comparatif
7	0,5 0,5	α -monostéarate de glycérol glycérol	$7 \cdot 10^{12}$	lente	(-)	exemple comparatif
8	0,75 0,25	α -monomyristate de glycérol glycérol	$4 \cdot 10^9$	très rapide	+	selon l'invention
9	0,75 0,25	α -monostéarate de glycérol glycérol	$2 \cdot 10^{10}$	rapide	+	selon l'invention

Tableau I (suite)

Exem- ple n°	Parties sur 100 parties de polymère	RECETTE	Résistance su- perficielle, % à 50 % d'humidi- té relative et 23°C et 1 jour après la fabri- cation	Dégra- dation de la charge x)	Test de la cendre (xx) à 50 % d'humidité relative et 23°C	Remarques
10	0,75 0,25	α -monobéhénate de glycérol	7.10^{10}	relative- ment rapide	+	selon l'invention
11	0,75 0,25	α -monolaurate de glycérol	6.10^9	très rapide	+	selon l'invention
12	0,75	α -monocaprylate de glycérol	3.10^{12}	lente	(-)	exemple comparatif
13	0,1	dodécyl-diéthanoline ou N-(3-dodécyloxy-2-hydroxy- propyl)-éthanoline	$> 10^{13}$	très lente	-	exemple comparatif
14	0,1	dodécyl-diéthanoline ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanoline	$> 10^{13}$	très lente	-	exemple comparatif
15	0,5 0,1	dodécyl-diéthanoline ou N-(3-dodécyloxy-2-hydroxy- propyl)-éthanoline	5.10^{11}	lente	(-)	exemple comparatif
16	0,5 0,1	α -monostéarate de glycérol dodécyl-diéthanoline ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanoline	2.10^9	très rapide	+	selon l'invention
	0,5	mélange de glycérol et d'ester de glycérol contenant 80 % d' α -monostéarate et 20 % de glycérol				

Tableau I (suite 2)

Exem- ple n°	Parties sur 100 parties de polymère	RECETTE	Résistance su- perficielle, Ω à 50 % d'humidi- té relative et 23°C et 1 jour après la fabri- cation	Dégra- dation de la charge (x)	Test de la cendre (xx) à 50 % d'humidité relative et 23°C	Remarques
17	0,1 0,5	dodécyl-diéthanolamine ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol contenant 80 % d' α -monolaurate, 20 % de glycérol	6.10 ⁸	très rapide	+	selon l'invention
18	0,1 0,5	dodécyl-diéthanolamine ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol contenant 65 % d'(α)-monostéarate, 15 % de distéarate, 1 % de tristéa- rate et 19 % de glycérol	3.10 ⁹	très rapide	+	selon l'invention
19	0,1 0,5	dodécyl-diéthanolamine ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol contenant 55 % d' α -monostéarate et 45 % de glycérol	1.10 ¹²	lente	(-)	exemple comparatif
20	0,1 0,5	dodécyl-diéthanolamine ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol contenant 52 % d'(α)-monostéarate, 34 % de distéarate, 3 % de tristéarate, 11 % de glycérol	4.10 ¹¹	lente	(-)	exemple comparatif

Tableau II - Pièces de polybutène-(1) moulées par injection

Exemple n°	Parties sur 100 parties de polymère	RECETTE	Résistance superficielle, Ω à 50 % d'humidité relative et 1 jour après la fabrication	Dégradation de la charge x)	Test de la cendre (xx) à 50 % d'humidité relative et 23°C	Remarques
1	0	polybutène-(1) (D = 0,915, $\eta_{\text{red.}} = 4$)	$> 10^{13}$	très lente	-	éprouvette 0
2	1,5	glycérol	$> 10^{13}$	très lente	-	exemple comparatif
3	1,5	α -monostéarate de glycérol	$5 \cdot 10^{12}$	lente	(-)	exemple comparatif
4	1,5	mélange de glycérol et d'ester de glycérol comprenant 65 % de monostéarate, 15 % de distéarate, 1 % de tristéarate et 19 % de glycérol	$5 \cdot 10^9$	rapide	+	selon l'invention
5	0,2	dodécyl-diéthanolamine ou N-(3-dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-éthanolamine glycérol	$> 10^{13}$	très lente	-	exemple comparatif
6	0,7 0,2	dodécyl-diéthanolamine ou N-(3-dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-éthanolamine α -monostéarate de glycérol	$5 \cdot 10^{12}$	lente	(-)	exemple comparatif
7	0,7 0,2 0,7	dodécyl-diéthanolamine ou N-(3-dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-éthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol comprenant 80 % d' α -monostéarate et 20 % de glycérol	10^9	très rapide	+	selon l'invention

Tableau II (suite 1)

Exem- ple n°	Parties sur 100 parties de polymère	RECETTE	Résistance su- perficielle, à 50 % d'humidi- té relative et 23°C et 1 jour après la fabri- cation	Dégra- dation de la charge (x)	Test de la cendre (xx) à 50 % d'humidité relative et 23°C	Remarques
8	0,2 0,7	dodécyldiéthanolamine ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol comprenant 65 % de monostéarate, 15 % de distéarate, 1 % de tristéarate et 19 % de glycérol	10 ⁹	très rapide	+	selon l'invention
9	0,2 0,7	dodécyldiéthanolamine ou N-(3- dodécyloxy-2-hydroxypropyl)- éthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol comprenant 55 % d' α -monostéarate de glycérol et 45 % de glycérol	5.10 ¹²	lente	(-)	exemple comparatif

Tableau III - Corps creux et feuilles de polyéthylène (les exemples 2 à 6 concernent des corps creux et feuilles soufflées, l'exemple 7 des feuilles planes)

Exem- ple n°	Parties sur 100 parties de polymère	RECETTE	Résistance su- perficielle, Ω à 50 % d'humidi- té relative et 23°C et 1 jour après la fabri- cation	Dégra- dation de la charge (x)	Test de la cendre (xx) à 50 % d'humidité relative et 23°C	Remarques
1	0	Polyéthylène basse-pression ($D = 0,948$, $\eta_{\text{red}} = 2,4$)	$> 10^{13}$	très lente	-	éprouvette 0
2	1,5	α -monolaurate de glycérol	10^{12}	lente	(-)	exemple comparatif
3	1,5	glycérol	$> 10^{13}$	très lente	-	exemple comparatif
4	1,5	mélange de glycérol et d'ester de glycérol contenant 85 % d' α -monolaurate et 15 % de glycérol	$3 \cdot 10^9$	rapide	+	selon l'invention
5	0,15 1,2	dodécyléthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol selon l'exemple 4	$1 \cdot 10^9$	très rapide	+	selon l'invention
6	0,15	N-(3-dodécyloxy-2-hydroxy- propyl)-éthanolamine	$2 \cdot 10^9$	très rapide	+	selon l'invention
7	1,2	mélange de glycérol et d'ester de glycérol selon l'exemple 18 du tableau I	$2 \cdot 10^9$	très rapide	+	selon l'invention
	0,2 0,5	dodécyl-diéthanolamine mélange de glycérol et d'ester de glycérol selon l'exemple 4				

REVENDICATIONS

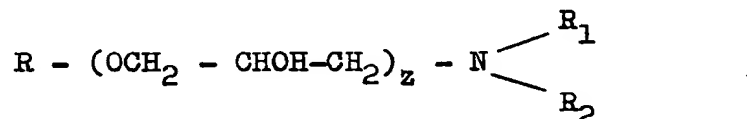
1. Masses de moulage et pièces moulées antistatiques
à base de polyoléfines contenant des glycérides d'acide gras
5 et du glycérol, caractérisées par le fait qu'elles contiennent
un mélange comprenant :

a) de 60 à 96 % en poids d'un mono-ester du glycérol
dérivant d'un acide gras comportant de 12 à 26 atomes de carbone,
et dont la teneur en diester et triester représente au maximum
10 25 % du poids du mélange de glycérol et d'ester de glycérol,
et

b) de 40 à 4 % en poids de glycérol.

2. Masses et pièces selon la revendication 1, caracté-
risées par le fait que 0,05 à 0,8 % en poids du mélange formé de
15 (a) et (b) sont remplacés par

c) une amine hydroxy-alcoylée répondant à la formule



20

dans laquelle R est un reste alcoyle ou alcényle comportant de
6 à 26 atomes de carbone, R_1 et R_2 représentent le radical
($C_xH_{2x}O$)_n dans lequel $x = 2$ ou 3 et $n = 1$ à 7 , R_2 pouvant être
aussi un atome d'hydrogène et $z = 0$ ou 1 .

25

3. Masses et pièces selon les revendications 1 et 2,
caractérisées par le fait qu'elles contiennent un mélange de
(a) et (b) et éventuellement (c) à raison de 0,2 à 2,8 % du
poids des masses de moulage.

